

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-160833

(43)Date of publication of application : 20.06.1990

(51)Int.Cl.

C08G 75/02

(21)Application number : 63-315553

(71)Applicant : TORAY PHILIPS PETORORIAMU  
KK

(22)Date of filing : 14.12.1988

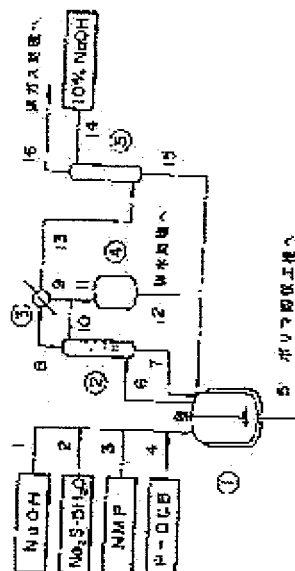
(72)Inventor : ASAKURA TOSHIYUKI  
NARUSE YOJI

## (54) PRODUCTION OF POLYARYLENE SULFIDE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain inexpensively a polyarylene sulfide of stable property values by recovering  $H_2S$  gas escaping in the step of dehydrating an alkali metal sulfide and/or hydrosulfide and recycling the recovered  $H_2S$  gas to the step of dehydration and/or polymerization.

**CONSTITUTION:** An aqueous sodium hydroxide solution, sodium sulfide and N-methylpyrrodone(NMP) are fed to a dehydration/polymerization tank 1 and heated to remove water contained in the starting material by azeotropic distillation and the formed vapor is rectified in a dehydration rectifier 2 and condensed in a condenser 3, while the waste gas containing hydrogen sulfide gas from the condenser is sent to an absorption tower 5 to be absorbed by an aqueous sodium hydroxide. p-Dichlorobenzene is fed to the reaction tank and polycondensed to produce a polyarylene sulfide. The recovered hydrogen sulfide gas is recycled to the next step of dehydration and/or polymerization.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-160833

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 G 75/02

識別記号

NTX

庁内整理番号

8830-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)6月20日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ポリアリーレンスルフィドの製造方法

⑯ 特 願 昭63-315553

⑰ 出 願 昭63(1988)12月14日

⑱ 発 明 者 朝 倉 敏 之 愛知県東海市新宝町31番地9 東レ・フィリップスペトロ  
ーリアム株式会社内⑲ 発 明 者 成 瀬 洋 二 愛知県東海市新宝町31番地9 東レ・フィリップスペトロ  
ーリアム株式会社内⑳ 出 願 人 東レ・フィリップスペ 東京都千代田区麹町4丁目5番21号  
トロリアム株式会社

㉑ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリアリーレンスルフィドの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

ポリアリーレンスルフィドの製造に当り、アルカリ金属スルフィドおよび／または、水酸化アルカリ金属の脱水工程中に飛散する硫化水素ガスを、アルカリ金属水素化物の水溶液により吸収し、脱水工程および／または、重合工程にリサイクルして再使用することを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、ポリアリーレンスルフィド製造工程での副生硫化水素ガスを、回収すると同時に、製品ポリマの分子量等の特性値を安定させるポリアリーレンスルフィドの製造方法に関するものである。

## 〔従来の技術〕

ポリアリーレンスルフィドは、ハロゲン化芳香

族（一般的にはジハロゲン化物であるが、一部1または3以上のハロゲン化物を添加することもある）とアルカリ金属スルフィド等を、極性溶媒および少量の水の存在下、200～300℃の高温高圧条件下で、重合反応を行なうことにより製造される。

この重合反応の前段階として、アルカリ金属スルフィドおよび／または水酸化アルカリ金属の水溶液および／または結晶水を含む固体から水分を除去する脱水工程が必要である。

この脱水工程は、一般的には、n-メチルピロリドン等の極性溶媒の存在下で操作され、その溶媒とのコンプレックスを生成する。

従来技術のプロセスの一例を第2図に示す。

この例は、S源として硫化ソーダ( $\text{Na}_2\text{S}$ )を、ハロゲン化芳香族としてパラジクロルベンゼン(P-DCB)を使用して、ポリフェニレンサルファイド(PPS)を製造する過程の脱水／重合工程を示したものであり、脱水～重合工程での極性溶媒としてn-メチルピロリドン(NMP)

(2)

を使用したものである。

①は脱水／重合反応槽、②は脱水精溜塔、③はコンデンサ、④は溜出水受槽である。

苛性ソーダは1から、硫化ソーダ水塩は2から、NMPは3から、それぞれ厳密にバッチ的に計量されて反応槽に供給された後、攪拌下で加熱されて水／NMPベーパー6を発生する。水主成分の脱水精溜塔塔頂ベーパー8はコンデンサで凝縮され、凝縮液9は還溜液10と溜出液11に分配され、NMP分の多い脱水精溜塔底出液7は、脱水反応に還溜される。排ガス13は、排ガス処理工程に、廃液12は排水処理工程に送られる。

脱水工程はバッチ的に操作され、脱水精溜塔内温度等から、水分が実質的に無くなったことを確認した後、コンプレックスは重合反応に使用される。

〔本発明が解決しようとする問題点〕

上記脱水工程に於いては、脱水処理中に一部硫化水素が飛散しロスする。この飛散現象は次の点で問題となる。

ツチの脱水工程および／または、重合工程にリサイクルして再使用することにより、上記の問題点全てを解決すると同時に、安価なポリアリーレンスルフィドの製造方法を提供するものである。

本発明の一例を第1図を用いて説明する。

機器①～④、および、ライン1～12は、前記第1図と同じである。⑤は、硫化水素吸収塔であり、厳密に濃度および、量を測定され14から供給された苛性ソーダによつて、硫化水素を含むコンデンサ排ガス中から硫化水素を吸収し水酸化ソーダとなし、次バッチの脱水工程にリサイクル使用する。排ガス16中の硫化水素は少なく、排ガス処理工程の負荷を激減でき、有効S分の回収もできる。また、原料ロット変更や、脱水条件の変更により、硫化水素副生率が変化した場合、次バッチからはその誤差が相殺され特性値が安定する。

硫化水素吸収塔の型式は、アルカリ金属水酸化物の水溶液に対する硫化水素の吸収速度が速いため、循環ポンプ付き充填塔型等一般的なもので良く、液張り込み／バブリング型のものでも十分で

1) 有効S分のロス

2) 硫化水素ガスの発生による環境問題

3) 後続する重合工程に於ける有効S分／ハロゲン化芳香族モル比、アルカリ金属過剰率等の変動要因となり、従つて製品ポリマの分子量等各種特性値の変動要因となること

一般的に、ポリアリーレンスルフィド製造工程での原料のモル比の精度は、0.2%以下の誤差とする必要のある厳しいものである。

特に、生産速度の変更、原料特にS源原料のロット切替、品種切替等により脱水工程の初期組成、加熱速度等の条件変更があつた後は、硫化水素副生量が変化し、従つてより一瞬目標条件との誤差が大きくなることが、安定操業上の問題であつた。

また、排ガス中の硫化水素は有害な物質であり、アルカリ水溶液等で吸収した後、活性汚泥処理等で無害化する必要がある。

〔問題点を解決するための手段およびその作用〕

本発明では、脱水工程での副生硫化水素を、アルカリ金属水酸化物の水溶液により吸収し、次バ

ある。

〔実施例〕

以下に従来技術のプロセスと本発明の改良点を具体的に説明するために、前者を比較例1及び2、後者を実施例1及び2として例示する。

比較例1

硫化ソーダ水塩168.14kg( $\text{Na}_2\text{S}$  1kgモル)、48%苛性ソーダ水溶液1.67kg( $\text{NaOH}$  0.02kgモル)とn-メチルピロリドン、198.26kg(2kgモル)を、第1図に示すプロセスに於ける攪拌機付き反応槽に供給した後、攪拌しながら加熱し、発生するベーパーは、理論段数5段の精溜塔で還流比1の条件下で処理した。コンデンサ排ガスは、10%苛性ソーダ水溶液、22kg( $\text{NaOH}$  0.055kgモル)を、液深800mmで張込んだ硫化水素ガス吸収塔に導入して吸収した。3時間後、精溜塔の塔頂温度が上昇し、脱水処理が終了したことを確認した後、この吸収液を分析したところ、初期に仕込んだ苛性ソーダの65モル%が硫化ソーダとなつており、

脱水反応仕込み硫化ソーダの1.8モル%が、硫化水素として飛散していることが分つた。

反応槽に、n-メチルピロリドン128.87g(1.3gモル)を追加供給した後、更にパラジクロルベンゼン147.01g(1gモル)を供給して昇温し、260℃で5時間の反応をした後、底部抜き出しラインを介して常圧下に吐出した。

得られた粗ポリマのサンプルを、多量の水で洗浄し乾燥した後に、ER(エクストルージョンレート:温度315.6℃、荷重345g、オリフィス0.0825吋径・1.25吋長)を測定したところ30g/10分であつた。

#### 比較例2

比較例1と同様の設備、手順、仕込み量でテストを行なうに際し、脱水加熱速度を遅くして、6時間で脱水を完結した。

この場合、硫化水素吸収液を分析したところ初期に仕込んだ苛性ソーダの76モル%が硫化ソーダとなっており、脱水槽仕込み硫化ソーダの

ソーダの1.84モル%が、硫化水素として飛散していることが分つた。

反応槽に、n-メチルピロリドン128.87g(1.3gモル)を追加供給した後、更に、パラジクロルベンゼン147.01g(1gモル)を供給した後昇温し、以下の重合工程の手順、条件は比較例1と同様とした。

得られたポリマのERを測定したところ、29g/10分であつた。

#### 実施例2

硫化ソーダ回収液を、実施例1での回収液の全量を使用し、その他の脱水/重合条件は実施例1と同様として繰り返しテストを実施した。

硫化ソーダ回収液での苛性ソーダ転化率は、66%、ポリマのERは、29g/10分であつた。

#### 実施例3

比較例2に続き、硫化ソーダ回収液を、比較例2での回収液の全量を使用、脱水速度は比較実施例2と同様とし、その他の脱水/重合条件は実施例2と同様としてテストを実施した。硫化ソーダ

(3)

2.1モル%が硫化水素として飛散していることが分つた。

続いて、比較例1と同様の手順、仕込み量で重合テストを行なつた。この場合のポリマのERは、38g/10分であつた。

#### 実施例1

比較例1に続いて、比較例1で回収された硫化ソーダ/苛性ソーダ水溶液を使用して、次のテストを実施した。

硫化ソーダ5水塩、165.12g(0.982gモル)、比較例1での回収硫化ソーダ/苛性ソーダ水溶液の全量(NaOH 0.019gモル、 $\text{Na}_2\text{S}$  0.018gモル)と、n-メチルピロリドン、198.26g(2gモル)を、第1図に示すプロセスに於ける攪拌機付き反応槽に供給した。以下の脱水工程の手順、条件は、比較実施例1と同様とした。

脱水処理が終了後の硫化水素吸収液を分析したところ、初期に仕込んだ苛性ソーダの67モル%が硫化ソーダとなっており、脱水反応仕込み硫化

回収液での苛性ソーダ転化率は、77%、ポリマのERは、30g/10分であつた。

#### 4. 図面の簡単な説明

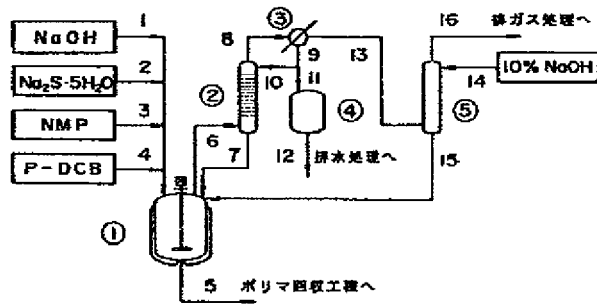
第1図は、本発明による改良プロセスの一例として第2図に示した従来技術のプロセスに、本発明の硫化水素回収リサイクル工程を付加したフローチャートを示したものである。

第2図は、従来技術によるプロセスの一例として、硫化ソーダ( $\text{Na}_2\text{S}$ )とパラジクロルベンゼン(DCB)とをn-メチルピロリドン(NMP)溶媒下で反応させポリフエニレンサルファイド(PPS)を製造するフローチャートを示したものである。

代理人 浅 村 皓

(4)

第 1 図 (本発明のプロセス)



第 2 図 (従来のプロセス)

